

CONJUGATED POLYMER HAVING SPIRO CENTER AND USE THEREOF AS ELECTROLUMINESCENT MATERIAL

Publication number: JP8188641 (A)

Publication date: 1996-07-23

Inventor(s): BUIRI KUROIDAA; DONARUDO RUPO; YOOZEFU ZARUBETSUKU; HERUMAN SHIENKU; TOMASU SHIYUTEERIN

Applicant(s): HOECHST AG

Classification:

- international: C07C17/35; C07C25/22; C07C69/00; C08G61/00; C08G61/02; C09K11/06; H01L51/30; H01L51/50; H05B33/14; C07C17/00; C07C25/00; C07C69/00; C08G61/00; C09K11/06; H01L51/05; H01L51/50; H05B33/14; (IPC1-7): C08G61/02; C09K11/06

- European: H05B33/14; C07C17/35; C07C25/22; C07C69/00J1; C08G61/00; C09K11/06; H01L51/00M2B; H01L51/00M2B2; H01L51/00M2B6; H01L51/00M2F

Application number: JP19950265799 19951013

Priority number(s): DE19944436773 19941014

Also published as:

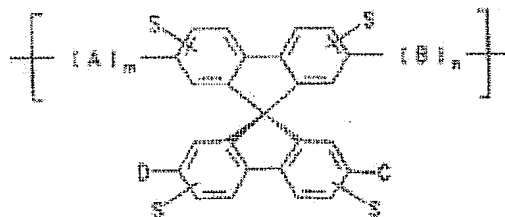
JP3390591 (B2)
EP0707020 (A2)
EP0707020 (A3)
EP0707020 (B1)
DE4436773 (A1)

more >>

Abstract not available for JP 8188641 (A)

Abstract of corresponding document: EP 0707020 (A2)

Conjugated polymers (I) contg. recurring units, having a 9,9'-spiro-bifluorene ring system, of formula (II) are new: A, B, C, D = 1-15 arylene, heteroarylene and/or vinylene gps. and these and the spiro-bifluorene ring system may be substd.; S = H or a substit., m, n = 0 or 1. Also claimed are: (a) the use of (I) as electroluminescent material; (b) electroluminescent material contg. (I); (c) prodn. of the material by applying a (I) film to a substrate; and (d) electroluminescent device with active layer(s), at least one of which contains (I).



Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-188641

(43) 公開日 平成8年(1996)7月23日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 61/02	N L F			
C 0 9 K 11/06		Z 9280-4H		

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平7-265799

(22) 出願日 平成7年(1995)10月13日

(31) 優先権主張番号 P 4 4 3 6 7 7 3. 2

(32) 優先日 1994年10月14日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 590000145

ヘキスト・アクチェンゲゼルシャフト

ドイツ連邦共和国、65926 フランクフルト・アム・マイン (番地なし)

(72) 発明者 ヴィリ・クロイダー

ドイツ連邦共和国デー-55126 マインツ、ゼルトリウスリング 13

(72) 発明者 ドナルド・ルボ

ドイツ連邦共和国デー-60316 フランクフルト、ヴァルトシュミットシュトラッセ 7

(74) 代理人 弁理士 湯浅 恭三 (外6名)

最終頁に続く

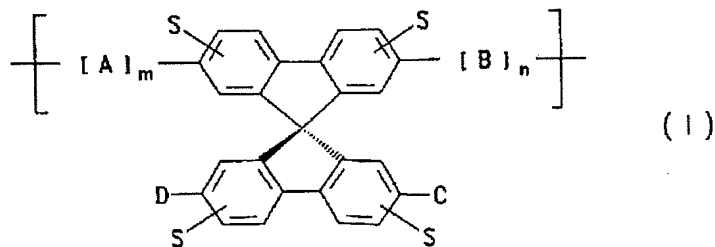
(54) 【発明の名称】 スピロ中心を有する共役ポリマー及びエレクトロルミネセンス材料としてのその使用

(57) 【要約】

【課題】 エレクトロルミネセンス材料として好適なポリマーを提供する。

【解決手段】 本発明のポリマーは、式 (I) :

【化1】

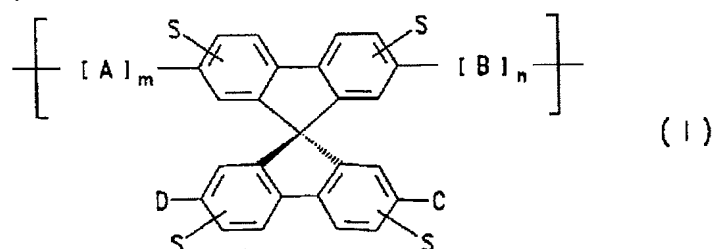


(式中、AおよびBは同一でも異なってもよく、各々炭素原子数1~15の同一又は異なるアリーレン及び/またはヘテロアリーレン及び/またはビニレン基であり、これはスピロビフルオレン骨格自体と同様に、非置換または置換であってもよく；CおよびDは同一でも異なってもよく、各々炭素原子数1~15の同一又は異なるアリール及び/またはヘテロアリール及び/または

ビニル基であり、これはスピロビフルオレン骨格自体と同様に、非置換または置換であってもよく；Sは同一または異なる置換基であり；m及びnは0または1である)の繰返し単位を含む共役ポリマーである。式 (I) を有する本発明のポリマーは、エレクトロルミネセンス材料として好適であり、特に高い色純度の発光を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)：



(式中、記号及び指数は以下の意味を有する：A及びBは、同一でも異なってもよく、各々炭素原子数1～15の同一又は異なるアリーレン及び/またはヘテロアリーレン及び/またはビニレン基であり、これはスピロビフルオレン骨格自体と同様に非置換または置換であってもよく；C及びDは、同一でも異なってもよく、各々炭素原子数1～15の同一又は異なるアリール及び/またはヘテロアリール及び/またはビニル基であり、これはスピロビフルオレン骨格自体と同様に非置換または

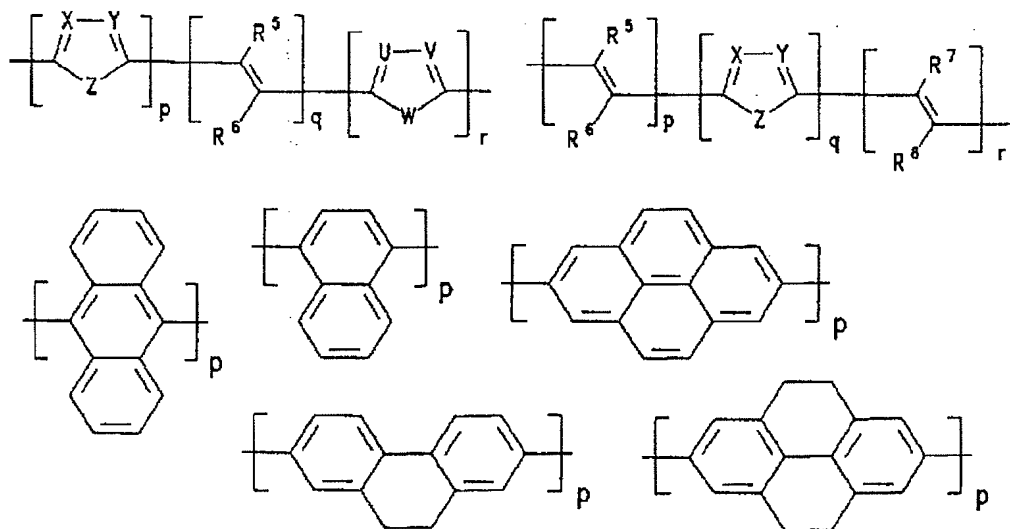
【化1】

置換であってもよく；Sは同一でも異なってもよく、各々Hまたは置換基であり；m及びnは0または1である）の繰返し単位を含む共役ポリマー。

【請求項2】 2～1000個の繰返し単位を有する請求項1に記載のポリマー。

【請求項3】 式(1)中において、Sは同一でも異なってもよく、R¹、R²、R³及び/またはR⁴であり；A及びBは同一でも異なってもよく、

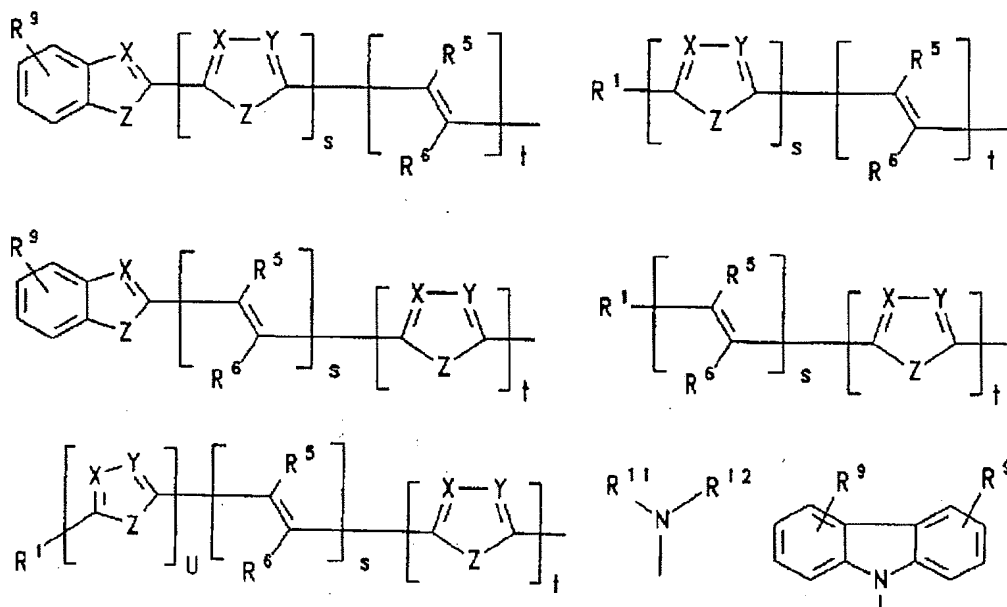
【化2】



であり；X、Y、U及びVは同一でも異なってもよく、CR⁵、Nであり；Z及びWは同一でも異なってもよく、-O-、-S-、-NR⁵、-CR⁵R⁶、-CR⁵=CR⁶、-CR⁵=N-であり；p、q及びrは同一でも異なってもよく、0、1～5であり；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は同一でも異なってもよく、各々H、炭素原子1～22個を有する直鎖若しくは分岐のアルキル、アルコキシまた

はエステル基、アリール及び/またはアリールオキシ基（但し、芳香環はC₁～C₂₂-アルキル、C₁～C₂₂-アルコキシ、Br、Cl、F、CN及び/またはNO₂で置換されていてもよい）、Br、Cl、F、CN、NO₂及びCF₃であり；C及びDは同一でも異なってもよく、

【化3】

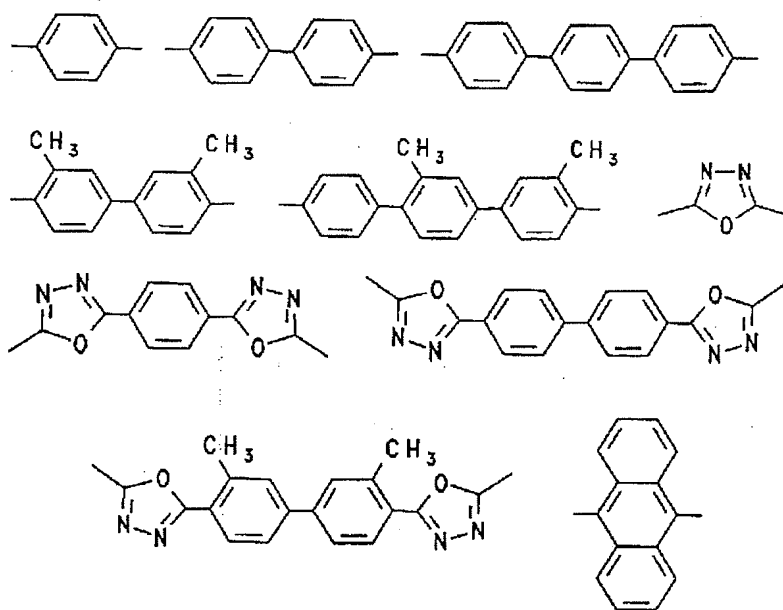


であり； R^9 は同一でも異なってもよく、各々H、炭素原子1～22個を有する非置換若しくは置換アルキルまたはアルコキシ基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ 、フェニル、ビフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-チエニル、2-フラニルであり、但しアリール及びヘテロアリールはさらに置換基 R^9 を有することができ；X及びYは同一でも異なってもよく、 $=\text{CR}^5-$ 、 $=\text{N}-$ であり；Zは同一でも異なってもよく、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{11}-$ 、 $-\text{CR}^5\text{R}^6-$ 、 $-\text{CR}^5$

$=\text{CR}^6-$ 、 $-\text{CR}^5=\text{N}-$ であり； R^{11} 及び R^{12} は同一でも異なってもよく、各々H、炭素原子1～22個を有する非分岐または分岐アルキル基、フェニル、3-メチルフェニル、ビフェニル、1-ナフチル、2-ナフチルである請求項1及び／又は2に記載のポリマー。

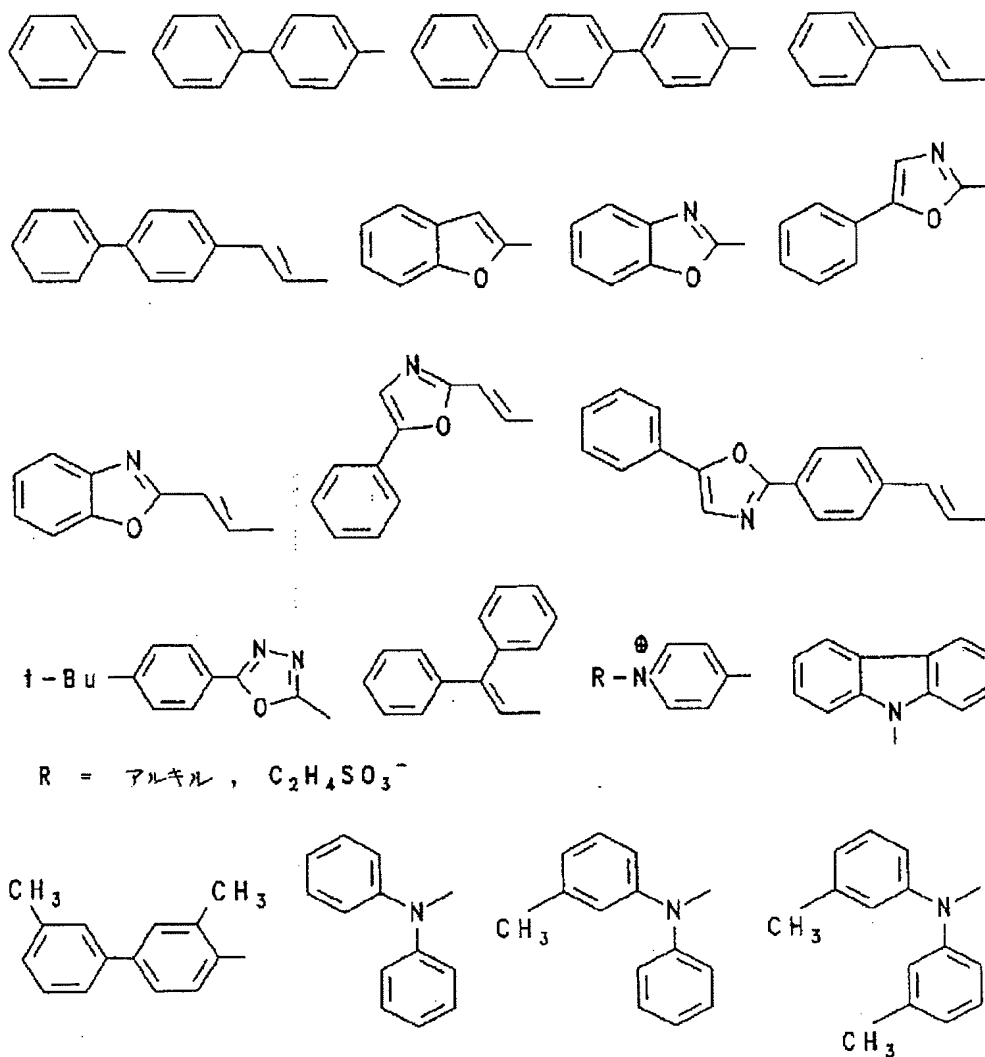
【請求項4】 式(I)中において、A及びBは同一でも異なってもよく、

【化4】



であり；m及びnは同一でも異なってもよく0または1であり；C及びDは同一でも異なってもよく、

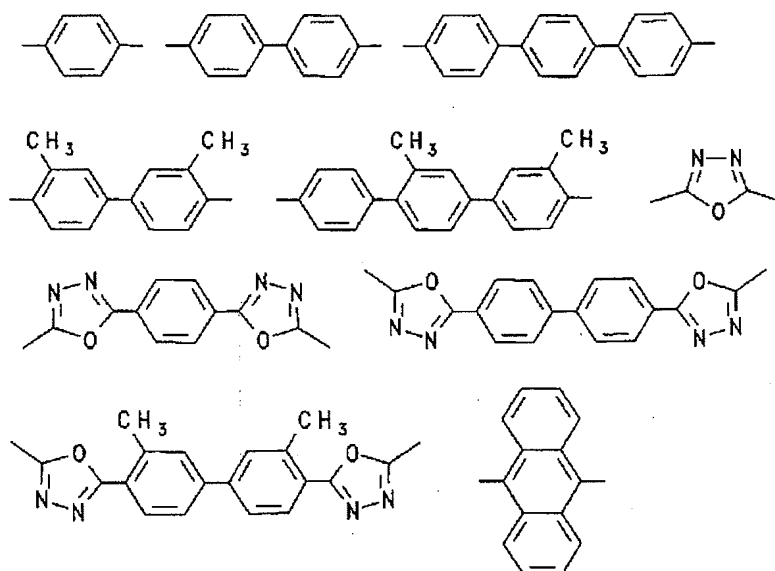
【化5】



である請求項1～3のいずれか1項以上に記載のポリマー。

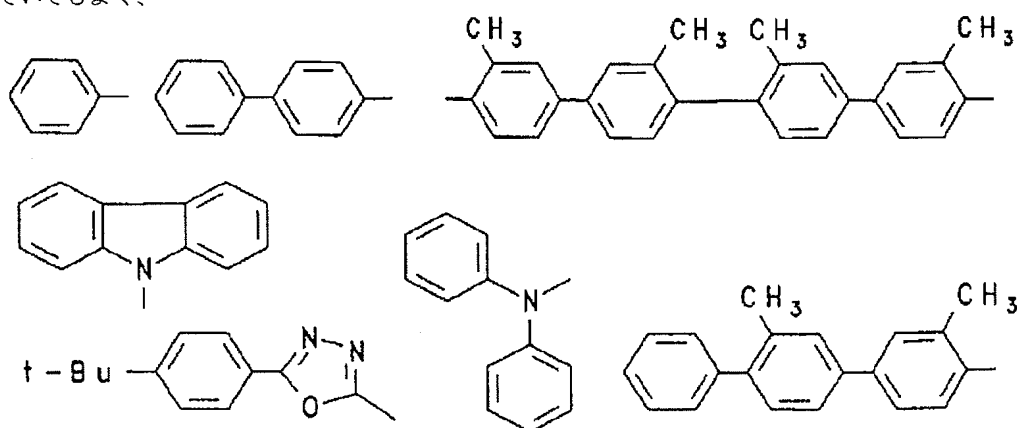
【請求項5】 式(I)中において、A及びBは同一で

も異なってもよく、
【化6】



であり； $m+n$ は0または1であり；C及びDは同一でも異なっているもよく、

【化7】



である請求項1～4の1項以上に記載のポリマー。

【請求項6】 コポリマーである請求項1～5の1項以上に記載のポリマー。

【請求項7】 請求項1に記載のポリマーを含むエレクトロルミネセンス材料。

【請求項8】 請求項1～6の1項以上に記載のポリマーを、基材にフィルムの形態で適用することを含む、エレクトロルミネセンス材料を製造する方法。

【請求項9】 1層以上の活性層を含むエレクトロルミネセンス装置であって、これらの活性層の少なくとも1層はエレクトロルミネセンス材料として請求項1～6の1項以上に記載のポリマーを含むことを特徴とする該装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】一連の用途、特にディスプレイ素子、VDU技術及び光工業(lightening field)の分

野においては、大面積ソリッドステート光源(large-area solid state light sources)に対して多大な工業的需要がある。このような光源に対する需要は、現行の技術のいずれによっても現在の所十分満足には達成されていない。

【0002】慣用のディスプレイ及び光源、例えば白熱電球、放電灯及び非自己発光型(non-self-illuminating)液晶ディスプレイ素子の代替品として、エレクトロルミネセンス(EL)材料及び装置、例えば、光放出ダイオード(LEDs)がしばしば使用されてきた。

【0003】無機材料以外にも、低分子量有機エレクトロルミネセンス材料及び装置が、約30年間も知られてはいた(例えば、米国特許US-A-3,172,862参照)。しかしながら今日まで、このような装置は非常に限られた実用性しかなかった。

【0004】国際特許出願WO 90-13148及び欧州特許出願EP-A 0,443,861は、光放出層(半導体層)として共役ボ

リマーのフィルムを含むエレクトロルミネセンス装置を開示している。このような装置は、多くの優れた点、例えば、大面積の、フレキシブルディスプレイを容易且つ安価に製造する機会を提供する。液晶ディスプレイと対照的に、エレクトロルミネセンスディスプレイは、自己発光型 (self-illuminating) であるので、追加の裏面光源が必要ない。

【0005】国際特許出願W0 90-13148の典型的な装置は、少なくとも1種の共役ポリマーを含む薄い、密度の高いポリマーフィルム(半導体層)の状態の光-放出層を含む。第1の接触層は第1の表面と接触し、第2の接触層は半導体層の他の表面と接触する。半導体層のポリマーフィルムは、付帯的な電荷キャリア濃度が十分に低いので、2つの接触層間に電界を印加すると、電荷キャリアは半導体層に導入され、一方の接触層は他方と比較して正に帯電し、半導体層は発光する。このような装置に使用されるポリマーは共役している。本発明の目的に関しては、共役ポリマーとは、主鎖に沿って非局在化した電子系を有するポリマーである。非局在化電子系はポリマーに半導体特性を付与し、非常に運動性の高い正及び/または負の電荷キャリアを輸送させることができる。

【0006】国際特許出願W0 90-13148において、光放出層として使用されるポリマー材料は、ポリ(p-フェニレンビニレン)であり、そのような材料中のフェニル基は、複素環または縮合炭素環系(condensed carbocyclic ring system)によって置換することが提案されている。さらに、ポリ(p-フェニレン)、即ちPPPも、エレクトロルミネセンス材料として使用されている(G. Grem, G. Ledtitzky, B. Ullrich, G. Leising, Synth. Met. 1992, 51, p383)。

【0007】これらの物質によっても優れた結果は得られたが、例えば、色純度(color purity)は満足のいくものではなかった。さらに、今日公知のポリマーを使用すると、青または白色の発光(emission)を生成するのが非

常に困難であった。

【0008】加えて、特に、ポリマーベースのエレクトロルミネセンス材料の開発について終了したとは決して見なされ得ないため、光及びディスプレイ装置の製造業者は、そのような装置用の非常に多くの種類のエレクトロルミネセンス材料に注目している。

【0009】というのも、これは、なかんずくエレクトロルミネセンス材料と装置の他の構成成分との組み合わせ作用によってのみ、エレクトロルミネセンス材料の品質に対する結論が引き出されるからである。

【0010】従って、本発明の目的は、光またはディスプレイ装置中に使用する際に、これらの装置の性能プロフィールを改善するのに好適な新規エレクトロルミネセンス材料を提供することである。

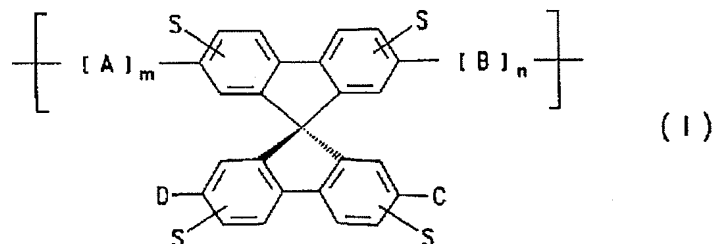
【0011】さらに、繰り返し単位が9,9'-スピロビフルオレン骨格を含む共役ポリマーは、有機溶媒中での優れた溶解性及び優れたフィルム形成能力のみならず、特に高い色純度を備えたフォトルミネセンス及び高いエレクトロルミネセンスを有することが知見された。

【0012】スピロ化合物とは、1個の四価の原子によって2個の環系が結合されている化合物である。この原子は、Handbook of Chemistry and Physics, 第62版(1981-2)、CRC Press, ページC-23~C-25に説明されているように、スピロ原子と称される。

【0013】2つのポリマーが1個のスピロ原子を介して結合する化合物としては、分子エレクトロニクス用材料として、例えば、米国特許US-A 5,026,894及びJ.M. Tourら, J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 5662; J.M. Tourら, J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 7064; J.M. Tourら, Poly m. Prepr. 1990, 408に提案されている。エレクトロルミネセンス材料としてのそのような化合物の適合可能性については上記文献からは誘導され得ない。

【0014】従って本発明は、式(I)：

【化8】



(式中、記号及び指数は以下の意味を有する：AおよびBは同一でも異なってもよく、各々炭素原子数1~15の同一又は異なるアリーレン及び/またはヘテロアリーレン及び/またはビニレン基であり、これはスピロビフルオレン骨格自体と同様に非置換または置換であってもよく；CおよびDは同一でも異なってもよく、各々炭素原子数1~15の同一又は異なるアリール及び/またはヘテロアリール及び/またはビニル基であり、こ

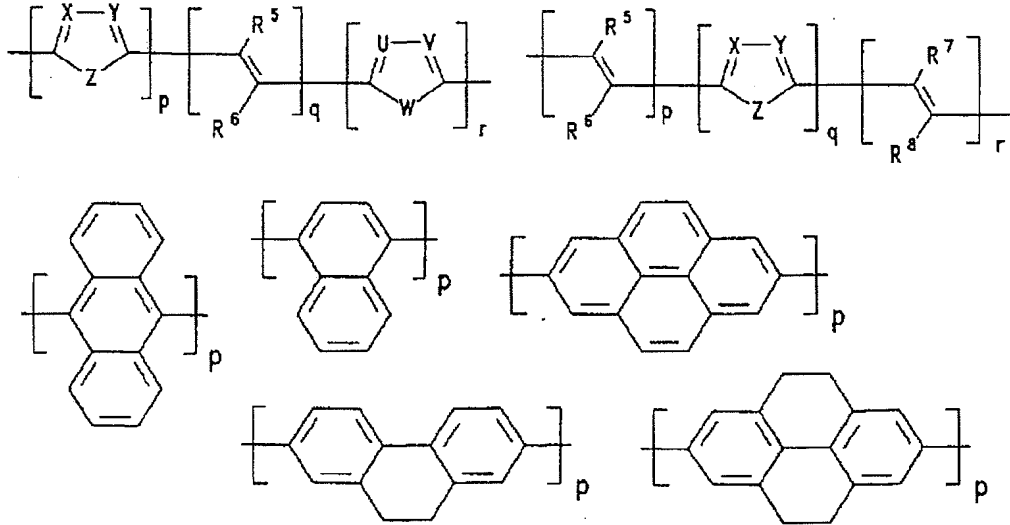
れはスピロビフルオレン骨格自体と同様に非置換または置換であってもよく；Sは同一でも異なってもよく、各々Hまたは置換基であり；m及びnは0または1である)の繰り返し単位を含む共役ポリマーを提供する。

【0015】本発明のポリマーは、特に発光の色純度が高い。

【0016】本発明の目的は、追加の繰り返し単位をつ

けても、そのエレクトロルミネセンススペクトルが本質的に変化しない化合物であるポリマーを提供することである。

【0017】本発明のポリマーは通常、式(I)の繰返し単位を2~1000個、好ましくは2~500個、特に好ましくは2~100個有する。



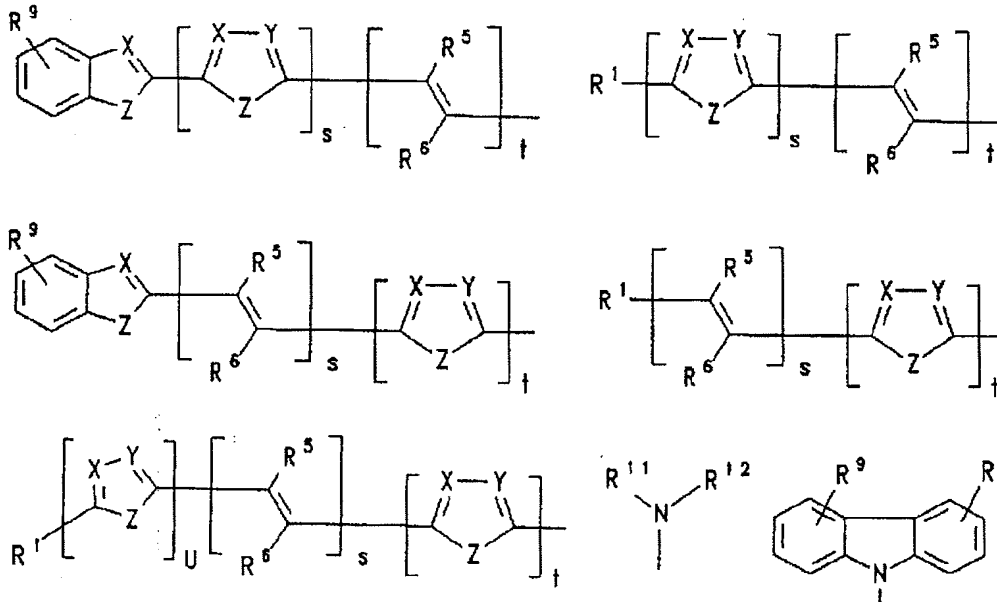
であり；X、Y、U及びVは同一でも異なっているてもよく、CR⁵、Nであり；Z及びWは同一でも異なっているてもよく、-O-、-S-、-NR⁵-、-CR⁵R⁶-、-CR⁵=CR⁶-、-CR⁵=N-であり；p、q及びrは同一でも異なっているてもよく、0、1~5であり；R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷及びR⁸は同一でも異なっているてもよく、各々H、炭素原子1~22個

【0018】さらに、式(I)中の記号及び指数が、以下の意味を有する：Sは同一でも異なっているてもよく、R¹、R²、R³及び/またはR⁴であり；A及びBは同一でも異なっているてもよく、

【化9】

を有する直鎖若しくは分岐アルキル、アルコキシまたはエステル基、アリール及び/またはアリールオキシ基（但し、芳香族はC₁~C₂₂-アルキル、C₁~C₂₂-アルコキシ、Br、Cl、F、CN及び/またはNO₂で置換され得る）、Br、Cl、F、CN、NO₂、CF₃であり；C及びDは同一でも異なっているてもよく、

【化10】



であり；R⁹は同一でも異なっているてもよく、各々H、

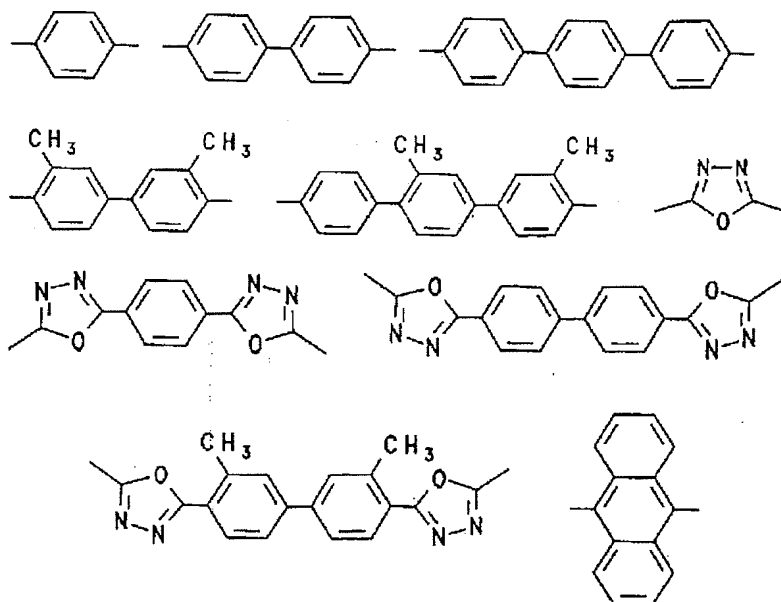
炭素原子1~22個を有する非置換若しくは置換アルキ

ルまたはアルコキシ基、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ 、フェニル、ビフェニル、1-ナフチル、2-ナフチル、2-チエニル、2-フラニルであり、但しアリール及びヘテロアリールはさらに置換基 R^9 を有することができ；X及びYは同一でも異なってもよく、 $=\text{CR}^5-$ 、 $=\text{N}-$ であり；Zは同一でも異なってもよく、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{NR}^{11}-$ 、 $-\text{CR}^5\text{R}^6-$ 、 $-\text{CR}^5=\text{CR}^6-$ 、 $-\text{CR}^5=\text{N}-$ であり； R^{11} 及び R^{12} は

同一でも異なってもよく、各々H、炭素原子1~2個を有する非分岐または分岐のアルキル基、フェニル、3-メチルフェニル、ビフェニル、1-ナフチル、2-ナフチルである；ポリマーが好ましい。

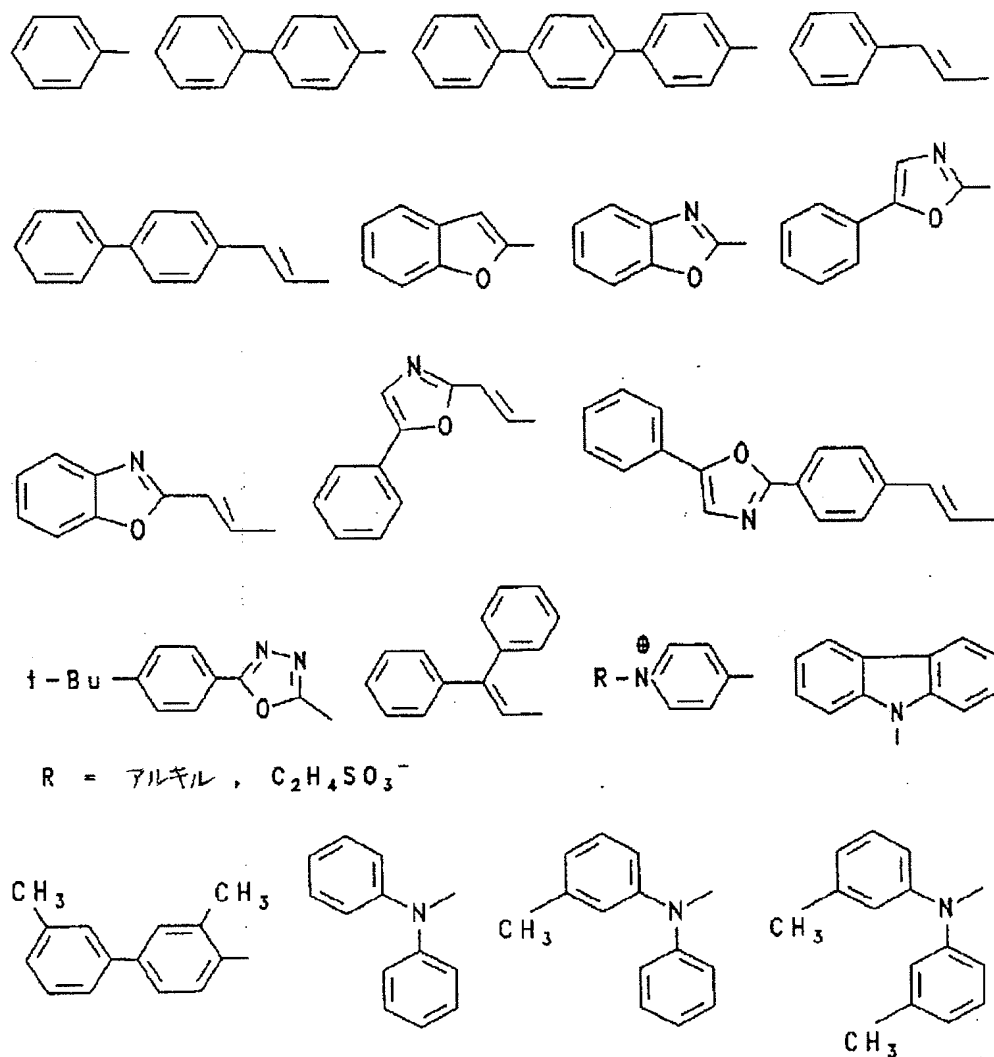
【0019】式(I)中の記号及び指数が以下の意味を有する：A及びBは同一でも異なってもよく、

【化11】



であり；m及びnは同一でも異なってもよく0または1であり；C及びDは同一でも異なってもよく、

【化12】

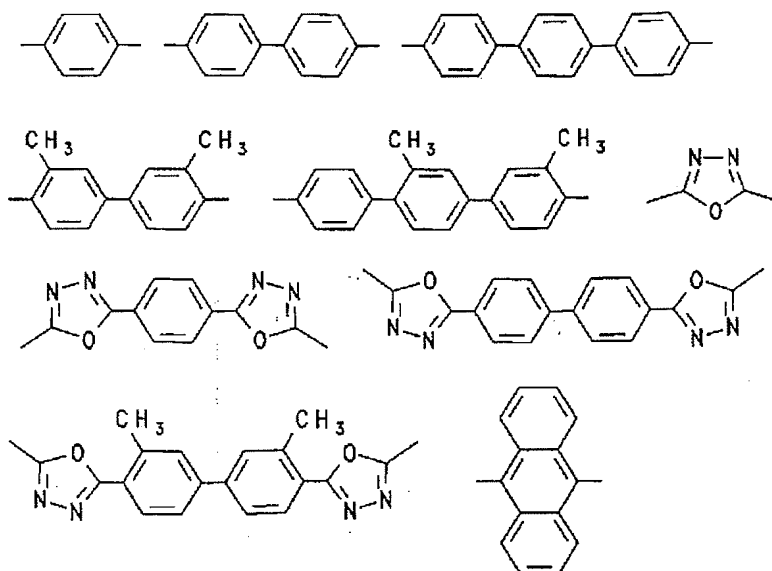


である；ポリマーが特に好ましい。

【0020】特に、式（I）中の記号及び指数が以下の意味を有する：A及びBは同一でも異なってもよ

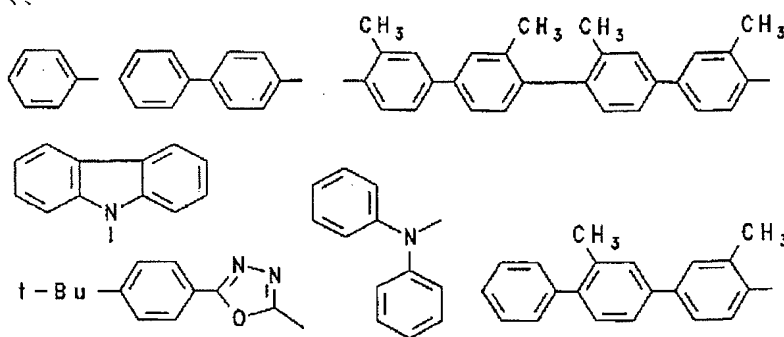
く、

【化13】



であり； $m+n$ は0または1であり；C及びDは同一でも異なっているもよく、

【化14】



である；ポリマーが非常に好ましい：本発明のポリマーは、ホモポリマーまたはコポリマーであり、即ち、これらのポリマーは、式（I）の種々の繰り返し単位を含み得る。

【0021】本発明のポリマーは、有機溶媒中で実質的に優れた溶解性及び良好なフィルム形成特性も有する。これにより、エレクトロルミネセンス装置の製造が容易となり、その耐用年数が延びる。さらに、特に共役主鎖に垂直のスピロ中心を介して置換基が共役結合配置をとっているので、主鎖中の結合を干渉することなく特定の性能が設定され得るような分子構造が可能となる。従って、ポリマー鎖は、置換基が光放出特性を有しつつ、例えば電荷輸送(charge transport)または電荷注入特性(charge injection properties)を有することが可能である。本発明の化合物の発光特性は、好適な置換基を選択することにより可視スペクトルの全範囲を超えて調節可能である。共役結合により固定されている2つの片割れ部分(halves)が空間的に接近していることが、エネルギー伝搬に関して好ましい（例えば、B.Liphardt, W.Lutt

ke Liebig, Ann. Chem. 1981, 1118参照）。

【0022】本発明のポリマーは、青いエレクトロルミネセンスを達成するのによく適している。

【0023】本発明のポリマーの製造は、有機合成、例えば、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgartの標準方法に記載されているように、本質的に文献公知の方法により実施し得る。

【0024】本発明の製造は、公知であり且つ特定の反応に好適な反応条件下で実施される。本明細書中、詳細は記載しないが、本質的に公知の方法も変形し得る。

【0025】本発明のポリマーの製造に使用する出発物質は、通常、2,7-位または、所望により、2',7'-位が置換されている9,9'-スピロビフルオレン中心を有するモノマーである。

【0026】これらのモノマーの合成方法は、例えば、9,9'-スピロビフルオレンの合成がベースであり、例えば、2-ブロモビフェニル及びフルオレノンから、R.G.Clarkson, M.Gomberg, J.Am.Chem.Soc. 1930, 52, p2881

に記載されているグリニヤール合成を介し、次いで好適な部位を置換する。

【0027】9,9'-スピロビフルオレンの官能化は、例えば、J.H.Weiburger, E.K.Weisburger, F.E.Ray, J.Am.Chem.Soc. 1959, 72, 4253; F.K.Sutcliffe, H.M.Shahidi, D.Paterson, J.Soc.Dyers Colour 1978, 94, 306; 及びG.Haas, V.Prelog, Helv.Chim.Acta 1969, 52, 1202に記載されている。

【0028】9,9'-スピロビフルオレンモノマーの所望の置換パターンは、スピロ結合が好適に置換した出発物質、例えば、2,7-二官能化フルオレンン及び2',7'-位がまだ置換されていないものを用いることにより実施する場合には、所望により、スピロ原子の形成後にさらに官能化することにより(例えば、ハロゲン化またはアシル化し、続いてアセチル基をアルデヒド基に転化後、C-C結合させることにより、またはアセチル基をカルボン酸基に転化後、複素環形成することにより)、好ましく得られる。

【0029】さらなる官能化は、有機合成における標準操作に記載されているように、公知の文献方法、例えば、Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Georg-Thieme Verlag, Stuttgart 及びWeissberger及びE.C.Taylor(編者)によるシリーズ "The Chemistry of Heterocyclic Compounds"の好適な巻により実施し得る。

【0030】基A、B、C及びDの合成に関しては、例えば、以下の文献を参照し得る。1,4-フェニレン基含有化合物に関しては、ドイツ特許出願DE-A 23 44 732、同24 50 088、同24 29 093、同25 02 904、同26 36 684、同27 01 591及び同27 52 975; ピリミジン-2,5-ジイル基含有化合物に関しては、ドイツ特許出願DE-A 26 41724; ピリジン-2,5-ジイル基含有化合物に関しては、ドイツ特許出願DE-A 40 26223及び欧州特許出願EP-A 0391203; ピリダジン-3,6-ジイル基含有化合物に関しては、ドイツ特許出願DE-A 32 31 462; 芳香族及び複素環の直接結合に関しては、N.Miyaura, T.Yanagi及びA.Suzuki, Synthetic Communications 1981, 11, 513~519, ドイツ登録特許DE-C-3 930 663, M.J.Sharp, W.Cheng, V.Snieckus, Tetrahedron Letters 1987, 28, 5093; G.W.Gray, J.Chem.Soc. Perkin Trans II 1989, 2041及びMol.Cryst.Liq.Cryst. 1989, 172, 165, Mol.Cryst.Liq.Cryst. 1991, 204, 43及び91; 欧州特許出願EP-A 0 449 015; 国際特許出願WO 89/12039; 国際特許出願WO 89/03821; 欧州特許出願EP-A 0 354 434がある。

【0031】二置換ピリジン類、二置換ピラジン類、二置換ピリミジン類及び二置換ピラダジン類の合成は、A.Weissberger及びE.C.Taylor(編者)によるシリーズ "The Chemistry of Heterocyclic Compounds"の好適な巻に記載されているのが知見されよう。

【0032】上記モノマーから出発して、本発明のポリマーを与える重合は、種々の方法により可能である。

【0033】例えば、9,9'-スピロビフルオレン誘導体は、酸化条件で(例えば、FeCl₃を使用する、P.Kovacic, N.B.Jones, Chem.Ber. 1987, 87, 357~359; M.Wed a, T.Abe, H.Awano, Macromolecules 1992, 25, 5125参照)または電気化学的(例えば、N.Saito, T.Kanbara, T.Sato, T.Yamamoto, Polym.Bull. 1993, 30, 285参照)に重合し得る。

【0034】同様に、本発明のポリマーは、2,7-二官能化9,9'-スピロビフルオレン誘導体類から製造し得る。二ハロゲン化芳香族類は、銅/トリフェニルホスフィン触媒(例えば、G.W.Ebert, R.D.Rieke, J.Org.Chem. 1988, 53, 44829参照)またはニッケル/トリフェニルホスフィン触媒(例えば、H.Matsumoto, S.Inaba, R.D.Rieke, J.Org.Chem. 1983, 48, 840参照)を使用して重合し得る。

【0035】芳香族ジボロン酸(aromatic diboronic acid)及び芳香族ジハライドまたは混合した芳香族ハライド/ボロン酸(boronic acid)は、パラジウム触媒(例えば、M.Miyaura, T.Yanagi, A.Suzuki, Synth.Comm. 1981, 11, 513; R.B.Miller, S.Dugar, Organometallics 1984, 3, 1261参照)によりカップリング反応により重合し得る。

【0036】芳香族ジスタナナス(aromatic distannane)は、例えば、J.K.Stille, Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 1986, 25, 508に記載の如くパラジウム触媒を用いて重合し得る。

【0037】さらに、上記のジブロモ化合物は、ジリチオまたはジグリンニヤール化合物に転化でき、次いでCuCl₂(例えば、G.Wittig, G.Klar, Liebigs Ann.Chem. 1967, 704, 91; H.A.Stabb, F.Bunny, Chem.Ber.1967, 100, 293; T.Kaufmann, Angew. Chem. 1974, 86, 321~354参照)により、または、不飽和1,4-ジハロ化合物の電子転移(例えば、S.K.Taylor, S.G.Bennett, K.J.Harz, L.K.Lashley, J.Org.Chem.1981, 46, 2190参照)により、ジブロモ化合物と重合し得る。

【0038】しかしながら、本発明のポリマーの合成は、2,7-二官能化9,9'-スピロビフルオレン誘導体と、さらに好適に二官能化した化合物とを重合させることによって実施し得る。

【0039】このように、例えば、2,7-ジブロモ-9,9'-スピロビフルオレンは、4,4'-ビフェニルビスボロン酸と重合し得る。このようにして、重合段階と同時に、例えば、二官能化カルボン酸ハライドと二官能化カルボン酸ヒドラジドから、対応するジカルボン酸とヒドラジンサルフェートから(B.Schulz, E.Leibnits, Acta Polym. 1992, 43, p343; 日本公開特許JP-A 05/178,990)または、あるいはジカルボン酸ハライドとビステトラゾールから(C.A.Abshire, C.S.Marvel, Makromol.Chem. 1961, 44~46, p388)オキサジアゾール単位を形成して種々の複素環単位を作ることが可能である。

【0040】コポリマーは、例えば、式(I)の種々の化合物を接合的に(jointly)重合することにより製造し得る。

【0041】生成物の仕上処理は、当業者に公知の公知方法、例えば、D.Braun, H.Cherdron, W.Kern, Praktikum der makromolekularen organischen Chemie, 第3版, Huthig Verlag, Heidelberg, 1979, p87 ffまたは、R.J.Young, P.A.Lovell, Introduction to Polymers, Chapman & Hall, London 1991により実施される。例えば、反応混合物を濾過し、酸水溶液で希釈し、抽出し、乾燥し溶媒除去して得られた粗な化合物をさらに再沈殿により精製し得る。

【0042】末端の臭素原子は、例えば、 LiAlH_4 (例えば、J.March, Advanced Organic Chemistry, 第3版, McGraw-Hill, p510参照)を使用して還元除去し得る。

【0043】本発明のポリマーは、エレクトロルミネセンス材料として使用し得る。

【0044】本発明のポリマーは、エレクトロルミネセンス材料として、式(I)の繰返し単位を含むポリマーの使用も提供する。

【0045】本発明の目的に関しては、エレクトロルミネセンス材料とは、エレクトロルミネセンス装置中、活性層として使用し得る材料である。活性層とは、電界(光放出層)の適用時に光を放出し得る層であること及び/または正及び/または負の電荷(電荷注入層または電荷輸送層)の注入及び/または輸送を促進することを意味する。

【0046】従って本発明は、式(I)の繰返し単位を含む1種以上のポリマーを含むエレクトロルミネセンス材料も提供する。

【0047】エレクトロルミネセンス材料は通常、主成分として、即ち50重量%以上の程度まで、または添加剤として式(I)の繰返し単位を含む1種以上のポリマーを含む。

【0048】エレクトロルミネセンス材料として使用するためには、本発明のポリマーは、通常、当業者には公知の方法、例えば、キャストイング、浸漬またはスピンコーティングにより、基材にフィルムで適用される。

【0049】従って本発明は、基材にフィルムの形状で、式(I)の繰返し単位を有するポリマーを適用することを含む、エレクトロルミネセンス材料を製造する方法を提供する。

【0050】さらに本発明は、1つ以上の活性層を有するエレクトロルミネセンス装置であって、それらの活性層の少なくとも1層が本発明の1種以上のポリマーを含む該装置を提供する。活性層は、例えば、光放出層及び/または輸送層及び/または電荷注入層であってもよい。

【0051】そのようなエレクトロルミネセンス装置の

一般構造は、例えば、米国特許US 4,539,507及び米国特許US 5,151,629に記載されている。ポリマーを含むエレクトロルミネセンス装置は、例えば、国際特許出願WO 90/13148または欧州特許出願EP-A 0,443,861に記載されている。

【0052】これらは通常、陰極と陽極との間にエレクトロルミネセンス層を含んでおり、電極の少なくとも一方は、透明である。さらに、電子注入及び/または電子輸送層は、エレクトロルミネセンス層と陰極との間に導入され得、及び/または正孔注入及び正孔輸送層はエレクトロルミネセンス層と陽極との間に導入され得る。陰極は、例えば、Ca、Mg、Al、In、Mg/Agであってもよい。陽極は、例えば、透明な基材、例えばガラスまたは透明なポリマー上のAuまたはITO(酸化インジウム/酸化錫)であってもよい。

【0053】操作時には、陰極は、陽極と匹敵し得る負の電位に配置される。陰極からの電子はこのように、電子注入層/電子輸送層に、または光放出層に直接注入される。同時に陽極からの正孔が、正孔注入層/正孔輸送層に、または光放出層に直接注入される。

【0054】注入された電荷キャリアは、印加された電位の作用下で活性層を通して互いに移動する。これによって、電荷輸送層と光放出層の間の界面または、光放出層内で、光の放出と再び組み合わされる電子/正孔対ができる。

【0055】発光の色は、光放出層として使用する化合物によって種々変動し得る。

【0056】エレクトロルミネセンス装置は、例えば、自己発光型ディスプレイ素子、例えば、コントロールランプ、英数字ディスプレイ、サイン及び光電気カップラーに使用される。

【0057】本発明は、以下の実施例によって説明されるが、以下の実施例によって限定されるものではない。

【0058】

【実施例】

モノマー合成

【0059】

【実施例1】

2,7-ジブロモ-9,9'-スピロビフルオレンの合成
ジエチルエーテル(15ml)中、マグネシウム削り屑(0.72g, 20mmol)及び2-ブロモビフェニル(5.1ml, 20mmol)から製造したグリニヤール試薬を、(超音波浴中で)攪拌しつつ、乾燥ジエチルエーテル(100ml)中の2,7-ジブロモ-9-ジフルオレノン(10.0g, 29.6mmol)の沸騰懸濁液に2時間で滴下添加した。添加完了後、混合物をさらに3時間沸騰させた。一晩冷却後、形成した沈殿を吸引濾過し、冷エーテルで洗浄した。濾別したマグネシウム錯体を、氷水(250ml)中の塩化アンモニウム(15g)の溶液で加水分解した。約1時間後、形成した9-(2-ビフェニリル)-2,7-ジブロモ-9-フルオレノールを吸引濾

過し、水で洗浄し、吸引乾燥した。閉環反応に関しては、乾燥フルオレノールを氷酢酸(100ml)中、濃塩酸(3滴)を添加後6時間煮沸させた。混合物を一晩放置して結晶化させ、形成した生成物を吸引濾過し、氷酢酸及び水で洗浄した。

【0060】収量：2,7-ジブromo-9,9'-スピロビフルオレン11g(77%)。これは、THFからさらに再結晶可能である。

【0061】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 6.73(d, $J=7.63$ Hz, 2H, H-1', 8') ; 6.84(d, $J=1.83$ Hz, 2H, H-1, 8) ; 7.15(t, $J=7.63, 1.22$ Hz, 2H, H-2', 7') ; 7.41(td, $J=7.63, 1.22$ Hz, 2H, H-3', 6') ; 7.48(dd, $J=8.24, 1.83$ Hz, 2H, H-3, 6) ; 7.67(d, $J=8.24$, 2H, H-4, 5) ; 7.85(d, $J=7.63$, 2H, H-4', 5') .

【0062】

【実施例2】

2,7-ジカルベトキシ-9,9'-スピロビフルオレンの合成
乾燥ジエチルエーテル(50ml)中のマグネシウム削り屑(0.97g, 20mmol)と2-ブromoビフェニル(6.8ml, 40mmol)から製造したグリニヤール試薬を、乾燥ジエチルエーテル(100ml)中の2,7-ジカルベトキシ-9-フルオレン(13g, 40mmol)の煮沸溶液に、2時間以上で滴下添加した。滴下完了後、混合物をさらに3時間煮沸させた。一晩放冷後、形成した沈殿を吸引濾過し、冷エーテルで洗浄した。濾別したマグネシウム錯体を、氷水(250ml)中の塩化アンモニウム(15g)の溶液中で加水分解した。1時間後、形成した9-(2-ビフェニル)-2,7-ジカルベトキシ-9-フルオレノールを吸引濾過し、水で洗浄し、吸引乾燥した。閉環反応に関しては、乾燥したフルオレノールを氷酢酸(100ml)中、濃塩酸(3滴)を添加後6時間煮沸させた。混合物を一晩放置して結晶化させ、形成した生成物を吸引濾過し、氷酢酸と水で洗浄した。

【0063】収量：2,7-ジカルベトキシ-9,9'-スピロビフルオレン15.1g(82%)。これはさらに、エタノールから再結晶し得る。

【0064】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 1.30(t, $J=7.12$ Hz, 6H, エステル- CH_3) ; 4.27(q, $J=7.12$ Hz, 4H, エステル- CH_2) ; 6.68(d, $J=7.63$, 2H, H-1', 8') ; 7.11(td, $J=7.48, 1.22$ Hz, 2H, H-2', 7') ; 7.40(td, $J=7.48, 1.22$ Hz, 4H, H-1, 8, 3', 6') ; 7.89(dt, $J=7.63, 0.92$ Hz, 2H, H-4', 5') ; 7.94(dd, $J=7.93, 0.6$ Hz, 2H, H-4, 5) ; 8.12(dd, $J=7.93, 1.53$ Hz, 2H, H-3, 6) .

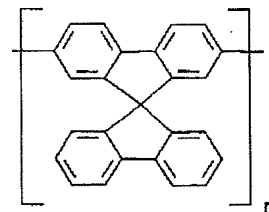
B 重合

【0065】

【実施例3】

ポリ-2,7-(9,9'-スピロビフルオレン)イレン(ポリマー1)を得るためのNi(0)を使用するYamamoto法による2,7-ジブromo-9,9'-スピロビフルオレンの重合

【化15】



アルゴン下、乾燥THF(30ml)中の2,7-ジブromo-9,9'-スピロビフルオレン(1.517g)の溶液を製造し、60℃に加熱した。温溶液を、保護気体下の乾燥THF(20ml)中のNi(cod)₂(825mg)、2,2'-ビピリジル(470mg)及び1,5-シクロオクタジエン(COD:0.4ml)の還流混合物中に、保護気体下で迅速に添加した。重合は即座に開始し、深い青色反応混合物は赤に変わった。混合物をさらに6時間還流下煮沸させ、続いて室温に冷却した。赤いポリマーを吸引濾過し、THF、希塩酸及び水で洗浄した。

【0066】クロロホルム(200ml)で抽出することにより、最初の溶解性ポリマー画分が得られ(さらに溶解性画分は、例えば、1,2-ジクロロエタンと1-クロロナフタレンで抽出することにより取得可能である)、これをエチレンジアミン四酢酸で震盪(アンモニアでpHを7-8に調節した水溶液で3回、pH3で1回)することにより精製し、続いて希塩酸と水で震盪した。乾燥クロロホルム溶液を10mlまで蒸発させ、続いてメタノール(70ml)を滴下することによりポリマーを沈殿させた。得られたポリマーは、黄色味を帯びていた。

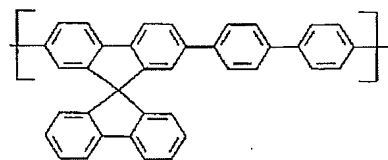
【0067】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 6.63-6.68(2H, H-1, 8) ; 6.71-6.75(2H, H-1', 8') ; 7.00-7.10(2H, H-2', 7') ; 7.21-7.38(4H, H-3, 3', 6, 6') ; 7.59-7.70(2H, H-4', 5') ; 7.75-7.82(2H, H-4, 5) .

【0068】

【実施例4】

ポリ[2,7-(9,9'-スピロビフルオレン)イレン-4,4'-ビフェニレン](ポリマー2)を得るための2,7-ジブromo-9,9'-スピロビフルオレンと4,4'-ビフェニルジボロン酸との重合

【化16】



THF(25ml)とエタノール(10ml)の混合物に、2,7-ジブromo-9,9'-スピロビフルオレン(948mg, 2mmol)と4,4'-ビフェニルジボロン酸(483mg, 2mmol)を添加した。炭酸カリウム1モル水溶液(20ml)をこれに添加した。混合物を窒素下で還流し、THF(5ml)中に溶解させたテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム

ム(0) (50mg) を添加した。24時間還流後、混合物を室温に冷却した。形成した薄黄色のポリマーを吸引濾過し、希塩酸中で2時間沸騰させ、再び吸引濾過後、酸と水で洗浄した。クロロホルム(100ml)で抽出すると、最初の溶解性ポリマー画分(さらに溶解性画分は抽出、例えば、1,2-ジクロロエタン及び1-クロロナフタレンによる抽出により得られた)が得られた。

【0069】 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm): 6.75-6.85(2H); 6.94(2H, H-1, 8); 7.05-7.15(2H); 7.32-7.39(2H); 7.42-7.52(8H); 7.61-7.68(2H); 7.81-7.87(2H); 7.88-7.92(2H)。

【0070】

【実施例5】

ポリ-2,7-(9,9'-スピロビフルオレン)イレン(ポリマー1)上でのフォトルミネセンス測定

クロロホルム中のポリ-2,7-(9,9'-スピロビフルオレン)イレンの溶液(5mg/ml)を、クォーツ基材上に1000rpmでスピンコーティングした。波長<400nmを有する光で励起させると、ポリマーフィルムは均一な青い蛍光を生じた。このようにして製造されたポリマーフィルムの蛍光スペクトル(Hitach F4500 スペクトロ蛍光計, 360nmで励起)を図1に示す。希薄溶液(クロロホルム中 $<10^{-4}\text{mol/l}$)中のポリマー1の蛍光スペクトルと比較すると、フィルムの場合は、希薄溶液中のスペクトル特性を保持したまま10nmの深色団シフトを生じた(図1参照)。

【0071】

【実施例6】

ポリ[2,7-(9,9'-スピロビフルオレニレン)-4,4'-ビフェニレン](ポリマー2)上でのフォトルミネセンス測定

クロロホルム中のポリ[2,7-(9,9'-スピロビフルオレニレン)-4,4'-ビフェニレン]の溶液(5mg/l)をクォーツ

基材上に1000rpmでスピンコーティングした。<400nmの波長を有する光で励起させると、ポリマーフィルムは均一な青い蛍光を出した。このようにして得られた固体ポリマーフィルムの蛍光スペクトル(Hitach F4500 スペクトロ蛍光計, 360nmで励起)を図2に示す。希薄溶液(クロロホルム中 $<10^{-4}\text{mol/l}$)中のポリマー2の蛍光スペクトルと比較すると、フィルムの場合は、希薄溶液のスペクトル特性を保持したまま15nmの深色団シフトを生じた(図2参照)。

【0072】エレクトロスミネセンス装置

クロロホルム中の測定すべきポリマーの溶液(濃度: 15mg/ml)を、窒素下で、ITO(インジウム-酸化錫: ストラクチャード、2mm幅のストリップ)でコートしたガラス基材に1000rpmでスピンコーティングして適用した。ガラス支持体を、保護気体雰囲気(窒素)を保持しつつ、高真空蒸着ユニット(high vacuum vapor deposition unit)中にロックを介して移した。 $2 \times 10^{-5}\text{mbar}$ で、Caストリップ(2mm幅、230nm厚さ)を、ITOストリップに直角(right angle)をなすポリマー層上にマスクを使用して蒸着させた。このようにして得られた装置、ITO/ポリマー/Caをサンプルホルダーに設置し、電極をスプリングフィンガーコネクタを介して電源に接続し、ITOストリップには正の極性を与え、Caストリップには負の極性を与えた。十分に高い電位を与えると、エレクトロスミネセンスが対応するマトリックス素子で知見された。

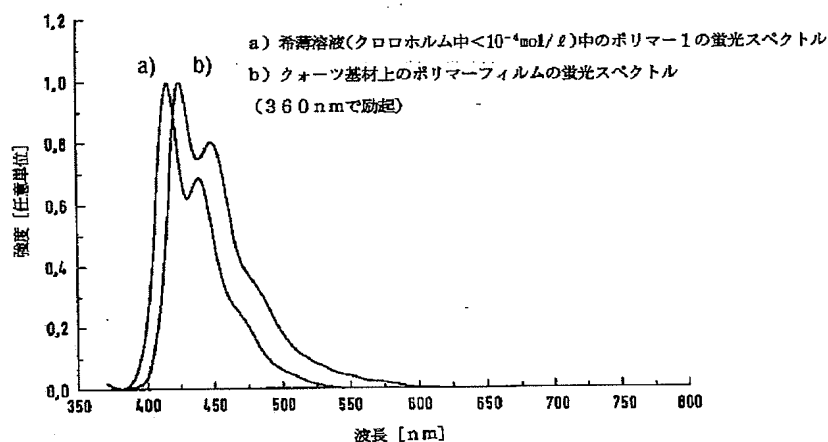
【図面の簡単な説明】

【図1】ポリ-2,7-(9,9'-スピロビフルオレン)イレン(ポリマー1)上でのフォトルミネセンスの測定結果を示す図である。

【図2】ポリ[2,7-(9,9'-スピロフルビオレニレン)-4,4'-ビフェニレン](ポリマー2)上でのフォトルミネセンスの測定結果を示す図である。

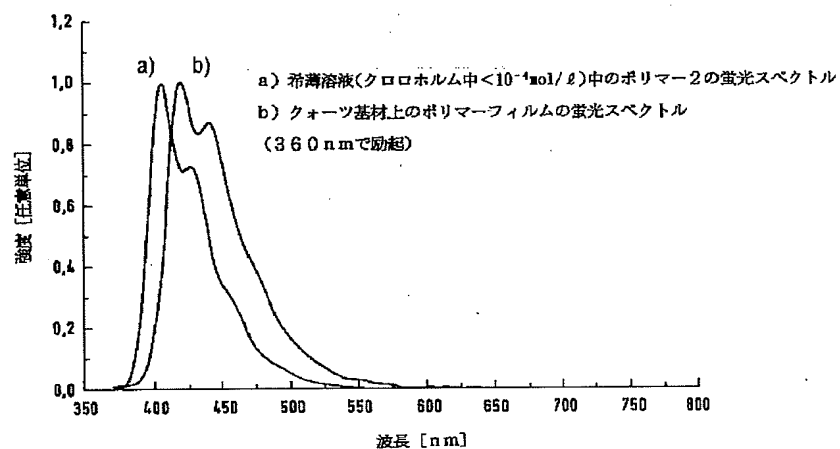
【図1】

ポリマー1のフォトルミネセンススペクトル



【図2】

ポリマー2のフォトルミネセンススペクトル



フロントページの続き

(72)発明者 ヨーゼフ・ザルベック
ドイツ連邦共和国デー65779 ケルクハ
イム、フラックスラント 56

(72)発明者 ヘルマン・シェンク
ドイツ連邦共和国デー65719 ホフハイ
ム、ブレッケンハイマー・シュトラッセ
32

(72)発明者 トマス・シュテーリン
ドイツ連邦共和国デー65830 クリフテ
ル、フランクフルター・シュトラッセ 14